

电感耦合等离子体质谱法分析汤岗子热矿泥中微量元素

侯冬岩¹, 回瑞华¹, 许利民², 刘俊会³

(1. 鞍山师范学院, 辽宁 鞍山 114007; 2. 鞍山市科技局, 辽宁 鞍山 114044;

3. 国家农业深加工产品质量监督检验中心, 吉林 长春 130002)

摘要: 本工作对汤岗子热矿泥中微量元素进行分析研究。采用微波消解法处理样品, 电感耦合等离子体质谱法对汤岗子热矿泥中钠、镁、锌、锰、铜、锆、钼、铬、铝、镍、汞、铅等 12 种微量元素进行检测与分析。结果表明, 在优化实验条件下, 方法的检出限为 $0.0003 \sim 5.86 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 相对标准偏差为 $0.91\% \sim 6.02\%$, 回收率为 $91.10\% \sim 108.0\%$ 。

关键词: 汤岗子热矿泥; 电感耦合等离子体质谱法; 微量元素

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2010)01-0039-04

Determination of Microelements in Thermal Mineral Mud of Tanggangzi by ICP-MS

HOU Dong-yan¹, HUI Rui-hua¹, XU Li-min², LIU Jun-hui³

(1. Department of Chemistry, Anshan Normal University, Anshan 114007, China;

2. Anshan Science and Technology Office, Anshan 114044, China;

3. China Quality Supervision & Testing Center for Agricultural Deep Processing Products, Changchun 130002, China)

Abstract: The microelements in the thermal mineral mud of Tanggangzi were digested by microwave, and were detected by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The results show that the detection limits are $0.0003 \sim 5.86 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, the relative standard deviations are $0.91\% \sim 6.02\%$, and the recoveries are $91.10\% \sim 108.0\%$ of 12 kinds of microelements Na, Mg, Zn, Mn, Cu, Ge, Mo, Cr, Al, Ni, Hg and Pb in the thermal mineral mud of Tanggangzi.

Key words: thermal mineral mud of Tanggangzi; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); microelements

汤岗子热矿泥是迄今为止亚洲唯一的温度高达 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 的湿润泥土。汤岗子温泉天然热矿

泥, 国内独有, 世界罕见, 矿泥含有多种微量元素^[1-3]。近年来, 随着人们生活水平的提高, 保健

意识逐渐加强, 矿泉疗法逐渐被人们认可。据研究, 热矿泥疗法具有增强人体细胞免疫功能的作用, 增强心脏收缩力和搏出量, 使肢体循环血量增加, 血循环改善, 对治疗类风湿性关节炎、外伤后遗症、周围神经系统等疾病有良好的消除慢性炎症、止痛和解除痉挛的效果。水浴泥埋可防病健身, 并具有美容功效, 深受人们欢迎。本工作采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法对汤岗子热矿泥中 12 种微量元素含量进行测定, 为探讨汤岗子热矿泥对人体的保健作用提供科学依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 7500A 型电感耦合等离子体质谱仪; 美国安捷伦公司产品; WR/BP-3TC 型变频控温微波样品处理系统; 北京盈安美诚科学仪器有限公司产品; 浓硝酸, 过氧化氢, 氢氟酸(优级纯); 北京化工厂产品; 实验用水为超纯水。

1.2 标准溶液

混合标准溶液: 由 1 000 mg · L⁻¹ 单一元素储备液(国家标准溶液, 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院提供, 编号: Na GBW(E)080127, Al GBW(E)080559, Mg GSB G 62005-90(1201), Cr GSB G 62017-90(2401), Mn GSB G 62019-90(2502), Ni GSB G 62022-90(2801), Cu GSB G 62024-90(2902), Zn GSB G 62025-90(3001), Ge GSB G 62073-90(3201), Mo GSB G 62035-90(4201), Hg GSB G 62069-90(8001), Pb GSB G 62071-90(8201)) 用 5%

HNO₃ 逐级稀释而成; 质谱调谐液: 10 μg · L⁻¹ 锂、钇、铈、铊、钽的混合标准溶液; 混合内标溶液: 1 000 μg · L⁻¹ 钪、钇的混合标准溶液。

1.3 实验样品

汤岗子热矿泥: 2008 年 10 月取自汤岗子温泉。

1.4 实验方法

1.4.1 仪器参数的优化 用质谱调谐液对仪器条件进行优化, 使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标达到测定要求, 仪器参数列于表 1。

1.4.2 混合标准溶液配制及校准方程 用 5% HNO₃ 配制各元素标准溶液, 钠、镁: 1.0、2.0 mg · L⁻¹; 锌、锰、铜、铝: 0、0.1、0.2、0.5、1.0 mg · L⁻¹; 锆、汞: 0、0.000 4、0.000 8、0.002、0.004 mg · L⁻¹; 钼、铬、镍、铅: 0.002、0.004、0.01、0.02 mg · L⁻¹。标液空白为 5% HNO₃, 校准方程及相关系数列于表 2。

由表 2 可以看出, 12 种元素的校准方程线性良好。

1.4.3 样品处理 精确称取样品置于消解罐中, 加入 5.0 mL 硝酸、1.0 mL 氢氟酸, 静置 1 h 后, 按表 3 设定程序进行消解, 冷却后以超纯水定容至 50 mL, 待测, 同时制备样品空白^[4-5]。

1.4.4 测定 在优化的仪器条件下编辑测定方法, 引入在线内标并观测内标校正元素灵敏度, 依次引入试剂空白、标准溶液、样品空白、样品溶液。选择合适的内标校正元素, 并根据校准方程计算样品中各元素的浓度。

表 1 电感耦合等离子体质谱工作参数

Table 1 Work parameters of ICP-MS

项目	工作参数	项目	工作参数
RF 发射功率	1 300 W	采样模式	全定量
雾化器	高盐	扫描方式	跳峰
雾化室温度	2 °C	每点停留时间	0.1~0.5 s
炬管-石英一体化	2.5 mm 中心通道	测量点/峰	3
采样锥/截取锥	1.0/0.4 mm Ni 锥	重复次数	3
蠕动泵转速	0.1 r · s ⁻¹	元素积分时间	0.3~1.5 s
分析室真空度	2.67 × 10 ⁻² Pa	质谱计数模式	脉冲/模拟(P/A)
冷却气氩气流速	12 L · min ⁻¹	质量分辨率	0.65~0.8 u
载气氩气流速	1.19 L · min ⁻¹	氧化物	<0.5%
采样深度	7.5 mm	双电荷	<2%

表 2 元素校准方程及相关系数

Table 2 The calibration equation of elements and the correlative coefficient

测定元素	校准方程	相关系数	测定元素	校准方程	相关系数
Na	$Y=1\ 675X+118.1$	0.999 9	Ge	$Y=15.19X+0.119\ 7$	0.997 9
Mg	$Y=572.6X+25.16$	1.000	Mo	$Y=19.75X+0.000\ 128\ 2$	1.000
Zn	$Y=8.409X+0.069\ 20$	1.000	Cr	$Y=13.68X+0.026\ 08$	0.999 5
Mn	$Y=1\ 335X-0.981\ 2$	0.999 9	Al	$Y=625.1X+31.08$	1.000
Cu	$Y=35.51X+0.073\ 94$	1.000	Ni	$Y=27.32X+0.011\ 57$	0.999 4
Pb	$Y=161.1X+0.108\ 2$	0.999 6	Hg	$Y=13.87X+0.003\ 294$	0.999 7

表 3 样品微波消解程序

Table 3 Microwave digestion procedure of samples

工步	工步温度/ ℃	保持时间/ min	升温斜率/ (℃·min ⁻¹)	保护压力/ kPa
1	120	5	8	2 000
2	150	5	8	2 000
3	180	5	8	2 000

表 4 方法检出限

Table 4 The detection limits (3σ, n=6)

测定元素	检出限/(μg·L ⁻¹)
²³ Na	0.59
²⁴ Mg	3.48
⁶⁵ Zn	0.046
⁵⁵ Mn	0.087
⁶³ Cu	0.007 8
⁷² Ge	0.006 5
⁹⁵ Mo	0.001 2
⁵² Cr	0.001 5
²⁷ Al	5.86
⁶⁰ Ni	0.006 5
²⁰⁸ Pb	0.000 3
²⁰² Hg	0.008 9

2 结果与讨论

2.1 方法检出限

以样品空白(5% HNO₃)和样品测定数据统计方法检出限(3σ, n=6), 结果列于表 4。

2.2 加标回收实验

为检验方法的准确度, 对汤岗子热矿泥样品进行加标回收实验, 结果列于表 5。

结果表明, 各元素加标回收率在 91.10%~108.0% 之间, 符合痕量分析要求。

2.3 样品测定

测定的汤岗子热矿泥样品中微量元素列于表 6。

表 5 样品加标回收实验

Table 5 Experiment of the recoveries

元素	样品原含量/(μg·L ⁻¹)	加入量/(μg·L ⁻¹)	测得值/(μg·L ⁻¹)	回收率/%	RSD/%
²³ Na	1 500.0	450.00	1 986.0	108.0	3.62
		300.00	1 804.5	101.5	
		200.00	1 804.5	101.5	
²⁴ Mg	16 000	5 000.0	21 150	103.0	1.67
		5 000.0	21 325	106.5	
		5 000.0	21 230	104.6	
⁶⁵ Zn	2 000.0	1 000.0	3 033.0	103.3	4.24
		1 000.0	2 955.0	95.50	
		1 000.0	2 968.0	96.80	

续表

元素	样品原含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	加入量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	测得值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%	RSD/%
^{55}Mn	450.00	150.00	590.40	93.60	1.50
		120.00	565.68	96.40	
		100.00	544.60	94.60	
^{63}Cu	200.00	100.00	302.00	102.0	1.82
		80.000	281.20	101.5	
		50.000	249.30	98.60	
^{72}Ge	20.000	8.000 0	27.880	98.50	3.30
		6.000 0	26.132	102.2	
		4.000 0	23.828	95.70	
^{95}Mo	20.000	8.000 0	28.336	104.2	1.44
		6.000 0	26.126	102.1	
		4.000 0	24.200	105.0	
^{52}Cr	20.000	8.000 0	27.800	97.50	2.42
		6.000 0	26.138	102.3	
		4.000 0	23.980	99.50	
^{27}Al	200.00	100.00	306.00	106.0	1.07
		80.000	283.60	104.5	
		50.000	251.90	103.8	
^{60}Ni	20.000	5.000 0	24.920	98.40	0.91
		4.000 0	23.884	97.10	
		3.000 0	22.901	96.70	
^{208}Pb	20.000	5.000 0	24.725	94.50	1.55
		4.000 0	23.856	96.40	
		3.000 0	22.805	93.50	
^{202}Hg	20.000	5.000 0	25.075	101.5	6.02
		4.000 0	23.644	91.10	
		3.000 0	22.766	92.20	

表 6 样品中各元素含量测定结果

Table 6 The content of elements in the samples

测定元素	含量/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
^{23}Na	5 393.91
^{24}Mg	939.60
^{65}Zn	50.50
^{55}Mn	120.17
^{63}Cu	6.23
^{72}Ge	—
^{95}Mo	0.54
^{52}Cr	9.52
^{27}Al	9 768.91
^{60}Ni	4.14
^{208}Pb	17.36
^{202}Hg	—

3 小 结

本工作采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定汤岗子热矿泥中 12 种元素,该方法的回收率和精密度较好,能同时测定多种元素。样品处理和测定简便、快速,适合于批量样品多元素的同时测定。

由分析结果可知,汤岗子热矿泥中含有丰富的对人体有益的微量元素,其中钠、铝含量较大,其次是镁和锰,钼、锌、镍、铬、铅和铜的含量较低,未检出硒、锆和汞。

参考文献:

- [1] 王艳平. 辽东半岛温泉旅游现状与发展战略格局[J]. 辽宁税务高等专科学校学报, 2008, 16(1): 1-3.
- [2] 燕 瑞, 易艳萍, 熊知行, 等. 微量元素抗衰老的作用[J]. 化学教育, 2000, (9): 1-2.
- [3] 沈 梅, 马安德. 热矿泥粉中微量元素的检测与分析[J]. 微量元素与健康研究, 2003, 20(5): 44-45.
- [4] 侯冬岩, 回瑞华, 李 红, 等. 茶叶中锶硒的电感耦合等离子体-质谱法分析[J]. 质谱学报, 2008, 29(6): 353-355.
- [5] HOU D Y, HUI R H LI H. Determination of trace elements in thermo-fango powder by inductively coupled plasma mass spectrometry[C]. The 6th International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials, 2006.